



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 25.03.82

(21) PV 2086-82

(40) Zverejnené 31.12.82

(45) Vydané 01.04.84

223 134

(11)

(B1)

(51) Int. Cl. ³ C 04 B 13/20

(75)

Autor vynálezu SLANIČKA ŠTEFAN ing.CSc.,BRATISLAVA
SABOLOVÁ JOZEFÍNA, BRATISLAVA

(54) Cementová zmes s urýchleným nárastom pevností

Cementová zmes podľa vynálezu má urýchlený nárast počiatočných pevností. Ďalšia modifikácia jej vlastností sa dosiahne, ak obsahuje niektorú zo známych prísad prímiesí, prípadne vo vhodnej kombinácii podľa účelu použitia. Pri zmiešaní všetkých zložiek cementovej zmesi s výjimkou zámesovej vody sa môžu pripraviť suché prefabrikované zmesi. Cementová zmes podľa vynálezu sa môže s výhodou použiť všade tam, kde je potrebný urýchlený nárast pevností, napríklad pri urýchlňovaní tvrdnutia cementových zmesí pretepľovaním alebo pri zimnej betonáži.

Tento vynález sa zaoberá cementovou zmesou s urýchlenným nárastom pevností, v ktorej je ako spojivo použitý cement na báze slínku portlandského cementu.

Stavebná prax naliehavo potrebuje cementové zmesi, napríklad cementové malty, injekčné zmesi a betóny s urýchlenným nárastom pevností pri bežných teplotách, pri urýchľovaní tvrdnutia pretepľovaním i pri zimnej betonáži. Pre všetky tieto účely sa doteraz najlepšie osvedčili cementové zmesi obsahujúce prísadu chloridu vápenatého. Prísada chloridu vápenatého sa však nemôže použiť do železobetónov, pretože spôsobuje koróziu ocelevej výstuže.

Z DOS 2 356 637 sú známe zmesi 60 - 95 hmotnostných častí portlandského cementu, 2 až 20 častí síranu vápenatého, 5 až 30 častí hlinitanového cementu a 0,2 až 5 častí sulfonovaného produktu kondenzácie amino - s - triazínu s formaldehydom, čo je v podstate sulfonovaná melamínformaldehydová živica, vyrábaná ako známy plastifikátor cementových zmesí pod komerčným označením Melment F 10 alebo Melment L 10. Cementová zmes podľa DOS 2 356 637 má po pridaní zámesovej vody veľmi krátke doby tuhnutia, rádovo v minútach, a preto sa nehodí pre výrobu betónových zmesí. Ak sa v zmesi podľa DOS 2 356 637 nahradí síran vápenatý alkalicou soľou, napríklad síranom sodným, doby spracovateľnosti cementových zmesí sa do určitej miery predĺžia, avšak rýchly nárast pevností sa dosiahne len vtedy, ak je tvrdnutie urýchľované pretepľovaním. Prídavok hlinitanového cementu k portlandskému však pôsobí negatívne na rast pevností po dlhších dobách pretepľovania. Prídavok hlinitanového cementu pôsobí negatívne aj na dlhodobú stabilitu štruktúry cementového kameňa a tým aj fyzikálne - mechanických vlastností betónu. Negatívny účinok prí-

dávku hlinitanového cementu k portlandskému cementu je tým výraznejší, čím je vyššia jeho dávka, a čím je dlhšia doba pretepľovania betónu. Z literatúry sú známe cementové zmesi, obsahujúce prísadu síranu hlinitého (L. Bechyně : Technologie betonu, SNTL Praha 1954, svazek první - Složky betonu, str. 581). V čerstvom stave majú cementové zmesi s prísadou síranu hlinitého falošné tuhnutie (A. Joisel : Admixtures for cement. Published by autor, Soisy, France, 1973, str. 127), čo prakticky znemožňuje ich využitie na urýchlenie tvrdnutia a nárastu pevností. Na príčine je dobrá rozpustnosť síranu hlinitého vo vode - 26,6 g bezvodnej zlúčeniny sa rozpustí pri 20°C v 100 g vodného roztoku (K. Andrlík a kol. : Chemické tabulky, SNTL Bratislava 1967, str. 62), takže všetok síran hlinitý môže hneď po pridaní zámesovej vody do cementovej zmesi reagovať s cementom. V technickej a patentovej literatúre sú popísané cementové zmesi obsahujúce rôzne kombinácie síranu hlinitého s inými prísadami, napríklad alkalickými soľami, ako je síran sodný, plastifikačnými prísadami, tesniacimi, hydrofobizačnými a inými prísadami. Rýchla rozpustnosť síranu hlinitého však aj pri uvedených kombináciach spôsobuje falošné tuhnutia.

Uvedené nevýhody odstraňuje cementová zmes s urýchleným nárastom pevností podľa vynálezu. Jej podstata spočíva v tom, že popri cemente na báze portlandského slínku a prípadne vode a/ alebo plnive a/ alebo známych prísadách a/ alebo prímiesiach obsahuje, vzťahnuté na hmotnosť cementu 0,2 až 10 % hmotnostných neúplne kalcinového síranu hlinitého s obsahom zvyškovej vody 0,1 až 20 % hmotnostných a s obsahom najmenej 50 % hmotnostných častíc menších ako 90 μm a najmenej 30 % hmotnostných častíc menších ako 63 μm.

Ako cement na báze portlandského slínku sa môže v cementovej zmesi podľa vynálezu použiť napríklad portlandský, troskoportlandský alebo puzolánový portlandský cement.

Ako plnivo sa môže podľa potreby a účelu použiť napríklad kremičitý piesok, karbonátová drva, riečny štrk, prípadne ľahčené plnivé, ako je keramzit, expandovaný perlit alebo ľahčený

polystyrén.

Ako známe prímеси je možné použiť napríklad mletý alebo neupravený popolček, kremičitý úlet alebo vápencovú múčku.

Ako známe prísady je možné použiť - podľa potreby a daného účelu - plastifikačné prísady ako sú kondenzačné produkty kyseliny β -naftalénsulfonovej s formaldehydom, alebo soli kyseliny lignosulfonovej, ďalej prevzdušňujúcej prísady ako sú soli kyseliny abietovej alebo sulfonované či sulfatované mastné alkoholy, ďalej retenčné prísady ako sú vo vode rozpustné deriváty celulózy, ďalej disperzie polymerov ako sú monoméne, binárne alebo ternárne disperzie, ďalej protizmrazovacie prísady ako sú alkoholy s jednou alebo viacerými hydroxilovými skupinami alebo močovina, ďalej preplynujúce prísady ako je hliníkový prášok, ďalej regulátory tuhnutia ako je sádrovec, a tiež prísady anorganických solí, ako je síran sodný, dusičnan draselný, uhličitan sodný, prísady hydrofobizačné, ako je stearan vápenatý alebo iné nerozpustné soli mastných kyselín a podobne.

Obsah vody v sírane hlinitom pre cementovú zmes podľa vynálezu sa upraví tak, že kryštalický síran hlinitý, napríklad oktaedekahydrát $\text{Al}_2/\text{SO}_4/3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ sa zohrieva pri teplote 180 až 339°C až obsah zvyškovej vody je 0,1 až 20 % hmotnostných, na čo sa upraví jeho zrnenie tak, aby obsahoval najmenej 50 % hmotnostných častíc menších ako 90 μm a najmenej 30 % hmotnostných častíc menších ako 63 μm . Uvedené zrnenie zabezpečí homogenitu rozmiestnenia a reaktivitu síranu hlinitého v cementovej zmesi.

Voľbou teploty a doby zohrievania sa dosiahne rôzna kinetika rozpúšťania neúplne kalcinovaného síranu hlinitého. Nie je účelné zvyšovať teplotu pri zohrievaní kryštalického síranu hlinitého nad teplotu 339°C. Bezvodý síran hlinitý sa získava zahrievaním na teplotu vyššiu než 340°C (J. Gažo a kol.: Všeobecná a anorganická chémia, Alfa, Bratislava, 1974, str.472.), kedy nastáva jeho úplná kalcinácia. Úplnou kalcináciou dochádza k znižovaniu reaktivity síranu hlinitého, čo spomaľuje nárast

- 4 -

pevností cementových zmesí.

Výhody cementovej zmesi podľa vynálezu a spôsob jej výroby ukazujú nasledujúce príklady realizácie:

Príklad realizácie 1

250 g kryštalického oktaedekahydrátu síranu hlinitého $\text{Al}_2/\text{SO}_4/3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ bolo rozdrvených na maximálnu veľkosť častíc 0,3 mm do sušiarne, kde bola po dobu 18 hodín udržiavaná teplota $200 \pm 2^\circ\text{C}$. Pred začatím sušenia obsahoval kryštalický síran hlinitý cca 128,4 g bezvodnej zlúčeniny a cca 121,6 g kryštalickej vody. Počas 18 hodinového zohrievania stratil kryštalický síran hlinitý 100,1 g kryštalickej vody, takže obsahoval cca 14,75 % hmotnostných zvyškov vody. Potom bol rozomletý na nasledujúcu jemnosť :

prepad cez sito 90 μm	60 % hmotnostných
prepad cez sito 63 μm	45 % hmotnostných

Takto vyrobený produkt bol označený A.

Do 95,25 ml vody 20°C teplej bolo pridaných 9,75 g oktaedekahydrátu síranu hlinitého $\text{Al}_2/\text{SO}_4/3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ s maximálnou veľkosťou častíc 0,3 mm, čo odpovedá pri použití roztoku ako zámesovej vody pri výrobe cementovej kaše o vodnom súčiniteli 0,4 dávke 2 % bezvodného síranu hlinitého z hmotnosti cementu. Kryštalický oktaedekahydrát sa rozpustil v priebehu niekoľkých minút.

Do 99,13 ml vody 20°C teplej bolo pridané 5,87 produktu A, čo odpovedá pri vodnom súčiniteli 0,40 dávke 2 % bezvodného síranu hlinitého z hmotnosti cementu. Po prvých 4 hodinách sa rozpustila len časť pridaného produktu A, zvyšok sa úplne rozpustil až po 18 hodinách.

Z portlandského cementu triedy PC 400 boli vyrobené s vod-

ným súčiniteľom 0,35 nasledujúce kaše:

- č. 1 - porovnávacia bez prísad
- č. 2 - podľa vynálezu s 2 % produktu A z hmotnosti cementu. Produkt A bol tesne pred pridaním k cementu rozmiešaný v zámesovej vode, bez toho, aby sa v nej rozpustil;
- č. 3 - s 3,92 % kryštalického oktaedekahydrátu $Al_2/SO_4/3 \cdot 18 H_2O$, čo odpovedá dávke 2 % bezvodkej zlúčeniny z hmotnosti cementu.

Z kaše č. 1 a 2 boli vyrobené skúšobné vzorky - kocky o hrane 2 cm. Z kaše č. 3 nebolo možné skúšobné vzorky riadne vyrobiť a zhutniť pre falošné tuhnutie a rýchlu stratu spracovateľnosti. Skúšobné vzorky z kaší č. 1 a 2 boli ošetrované na vlhkom vzduchu ($20^{\circ}C$, vyše 90 % relatívnej vlhkosti), načo boli odskúšané na pevnosť v tlaku. Výsledky tlakových skúšok kociek boli nasledujúce :

Tabuľka 1

Kaša	Pevnosť v MPa	
	18 hod.	24 hod.
č.1 - porovnávacia bez prísad	5,05	7,2
č. 2 - podľa vynálezu s 2 % prod. A	13,2	14,8

Výsledky uvedené v tab. 1 ukazujú podstatne rýchlejši nárast pevností v tlaku u kaše č. 2 podľa vynálezu oproti kaši č. 1 - porovnávej bez prísad.

Príklad realizácie 2

Z troskoportlandského cementu triedy SPC 325 boli vyrobené s vodným súčiniteľom 0,35 nasledujúce kaše :

- č. 4 - porovnávacia bez prísad
- č. 5 - podľa vynálezu s 2% produktu A z hmotnosti cementu. Produkt A bol za sucha zhomogenizovaný s cementom, až potom bola pridaná zámesová voda;
- č. 6 - s 3,92 % kryštalického oktaedekahydrátu z hmotnosti cementu, čo odpovedalo dávke 2 % bezvodného síranu hlinitého z hmotnosti cementu.

Z kaší č. 4 a 5 boli vyrobené rovnakým postupom ako v príklade realizácie 1 skúšobné kocky o hrane 2 cm. Z kaše č. 6 sa nedali riadne vyrobiť skúšobné vzorky pre falošné tuhnutie a rýchlu stratu spracovateľnosti. Výsledky tlakových skúšok kociek boli nasledujúce :

Tabuľka č. 2

Kaša	Pevnosť v MPa	
	18 hod.	24 hod.
č. 4 - porovnávacia bez prísad	4,9	7,0
č. 5 - podľa vynálezu s 2 % prod.A	9,8	11,15

Výsledky uvedené v tabuľke 2 ukazujú urýchlený nárast pevností kaše č. 5 podľa vynálezu oproti kaše č. 4 - porovnávacej bez prísad.

Príklad realizácie 3

50 g produktu A podľa príkladu realizácie 1 bolo zmieša-

ných s 12,5 g bezvodého práškového dinaftylmetándisulfonanu sodného. Takto zhotovená zmes bola označená produk B.

Z troskoportlandského cementu triedy SPC 325 boli namiešané kaše so zložením podľa tab. 3. Každá kaša bola miešaná 2,4 minúty. Hneď po namiešaní a ďalej po 5, 10, 15 a 20 minútach od ukončenia miešania bola zisťovaná konzistencia cementových kaší. Aby boli vylúčené vplyvy predchádzajúcich meraní, pre každý časový termín bola vždy namiešaná nová kaša. Konzistencia bola meraná ako samočinné rozliatie komolého kužela používaného na meranie začiatku a doby tuhnutia cementových kaší podľa Vicáta resp. podľa ČSN 72 2115. Pri meraniach konzistencie boli zistené nasledujúce výsledky:

Tabuľka 5

Číslo kaše	Zloženie kaše	Vodný súčiniteľ v/c	Rozliatie v cm				
			ihneď	po 5 min.	po 10 min.	po 15 min.	po 20 min.
7	porovnávacía bez prísad	0,4	10,6	10,6	10,6	9,9	8,4
8	porovnávacía bez prísad	0,5	19,2	19,2	18,4	18,1	18,1
9	s 3,92 % hmot.cementu $Al_2/SO_4/3 \cdot 18 H_2O$	0,4	8,0	7,8	7,6	7,6	7,6
10	s 3,92 % hmot.cem. $Al_2/SO_4/3 \cdot 18 H_2O$	0,5	8,2	8,1	8,1	8,0	7,7
11	podľa vynálezu s 2,5 % produktu B	0,4	23,9	23,7	22,5	21,0	20,3

- 8 -

Výsledky uvedené v tab. 3 ukazujú rýchlu stratu spracovateľnosti kaší č. 9 a 10 v dôsledku falošného tuhnutia. Najlepšiu spracovateľnosť mala kaša č. 11 podľa vynálezu.

Príklad realizácie 4

Z portlandského cementu triedy PC 400 boli s vodným súčiniteľom 0,35 vyrobené nasledujúce kaše :

- č. 12 - porovnávacia bez prísad
- č. 13 - s 0,5 % hmotnosti cementu dinaftylmetándisulfonu sodného
- č. 14 - podľa vynálezu s 2,5 % z hmotnosti cementu produktu B podľa príkladu realizácie č. 3. Produkt B bol za sucha zhomogenizovaný s cementom, až potom bola pridaná zámesová voda.

Z cementových kaší boli zhotovené skúšobné vzorky - kocky o hrane 2 cm. Formy so skúšobnými vzorkami po zhotovení boli uložené do preteplovacej komory, v ktorej bola automaticky udržiavaná teplota $80 \pm 1^{\circ}\text{C}$ a nasýtený tlak vodných pár. Po 1, 2, 3 a 4 hodinách preteplovania boli skúšobné vzorky odformované a hneď po odformovaní skúšané na pevnosť v tlaku, pričom boli dosiahnuté nasledujúce výsledky :

Tabuľka 4

Kaša	Pevnosti v tlaku v MPa po			
	hodinách preteplovania			
	1	2	3	4
č.12 - porovnávacia bez prísad	nesk.	0,25	6,2	10,3
č.13 - len s plastifikátorom	nesk.	0,25	5,8	10,0
č.14- podľa vynálezu s 2,5 % prod.B	2,16	6,3	9,5	12,3

Výsledky uvedené v tab.4 ukazujú urýchlený nárast pevností kaše č. 14 podľa vynálezu, pričom mala oproti kaši č.12 - porovnávacej bez prísad podstatne lepšiu spracovateľnosť v čerstvom stave, rovnakú, ako mala kaša č. 13 - len s plastifikátorom.

Uvedené príklady sú len ilustratívne a nijako neobmedzujú možnosti použitia rôznych známych prísad alebo ich vhodne zvolených vzájomných kombinácií v cementovej zmesi podľa vynálezu na modifikáciu jej vlastností, napríklad s pridaním sádrovca alebo síranu sodného na dosiahnutie kompenzácie zmrašťovania alebo na dosiahnutie rozpínania zatvrdnutej cementovej zmesi pri súčasnom urýchlenom náraste jej pevností, alebo s pridaním uhličitanu sodného na dosiahnutie rýchleho tuhnutia cementovej zmesi striekanej metódou suchého torkrétu, alebo s pridaním močoviny a/alebo pentaerytritolu na dosiahnutie zníženia teploty mrznutia zámesovej vody pri súčasnom urýchlenní tvrdnutia a nárastu pevností cementových zmesí pri zimných prácach.

Cementová zmes podľa vynálezu môže byť tiež vyrábaná vo forme suchých prefabrikovaných zmesí, do ktorých sa pred použitím pridá zámesová voda.

Cementová zmes podľa vynálezu sa môže s výhodou použiť všade tam, kde je potrebný urýchlený nárast pevností, napríklad pri urýchlňovaní tvrdnutia cementových zmesí pretepľovaním alebo pri zimnej betonáži.

PREDMET VYNÁLEZU

Cementová zmes s urýchleným nárastom pevností, pozostávajúca z cementu na báze portlandského slínku a prípadne vody a/alebo plniva a/alebo známych prímiesí ako je napríklad popolček alebo mletá vysokopečná troska a/alebo známych prísad ako sú prísady plastifikačné, napríklad dinaftylmetándisulfonan sodný a/alebo prísady protizmrazovacie, ako je napríklad močovina, a/alebo regulátory tuhnutia, napríklad sádrovec alebo síran sodný, a/alebo urýchlujúce tuhnutie, napríklad uhličitan sodný, a/alebo hydrofobizačné napríklad soli mastných kyselín, vyznačujúca sa tým, že obsahuje, vzťahnuté na hmotnosť cementu 0,2 až 10 % hmotnostných neúplne kalcinového síranu hlinitého s obsahom zvyškovej vody 0,1 až 20 % hmotnostných a s obsahom najmenej 50 % hmotnostných častíc menších ako $90\text{ }\mu\text{m}$ a najmenej 30% hmotnostných častíc menších ako $63\text{ }\mu\text{m}$.